

English translation of the attached paper 2 : Yukio Kobayashi, page 17, New Applications of Conducting Polymers (April 30, 2004 Published by CMC Publication Company)

Page 17

3 Conducting polymer: particular (1)

Yukio Kobayashi

3.1 Introduction

When seeing conducting polymers from the point of industrial materials, a certain level of electric conductivity, processability and stability are required. When considering these properties, polypyrrole, polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) have been energetically studied to bring them into practical use. As one of the application of the conducting polymer, PEDOT and polypyrrole are considered the most promising polymer for cathode material of electrolytic condensers, which becomes the largest market for the conducting polymer. On the other hand, PEDOT and polyaniline are expected to become a promising polymer for hole filling materials of electroluminescence elements. In this article, PEDOT and polyaniline are introduced as the latest topic.

3.2 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) (Fig. 1)

3.2.1 History

This is the most promising polymer when considering commercial use. It has excellent balanced properties in electroconductivity, stability in atmosphere and thermal stability.

The rest is omitted.

3 導電性高分子：各論（I）

小林征男*

3.1 はじめに

導電性高分子を工業材料としてみた場合、電気伝導度、加工性および安定性が一定水準以上であることが要求される。これらの点から、実用的にはポリピロール、ポリアニリンおよびポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン) (PEDOT) が最も積極的に研究されてきた。導電性高分子の用途として、最大の市場を形成している電解コンデンサの陰極材料としては、PEDOTとポリピロールが有力である。一方、エレクトロルミネッセンス素子のホール注入材料としては、PEDOTとポリアニリンが有望視されている。本稿ではPEDOTとポリアニリンの最近のトピックスを紹介する。

なお、1998年までの導電性高分子の研究・開発に関しては成書^{1,2)}があるので、それらを参照してほしい。

3.2 ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン) (PEDOT) (図1)

3.2.1 開発経過

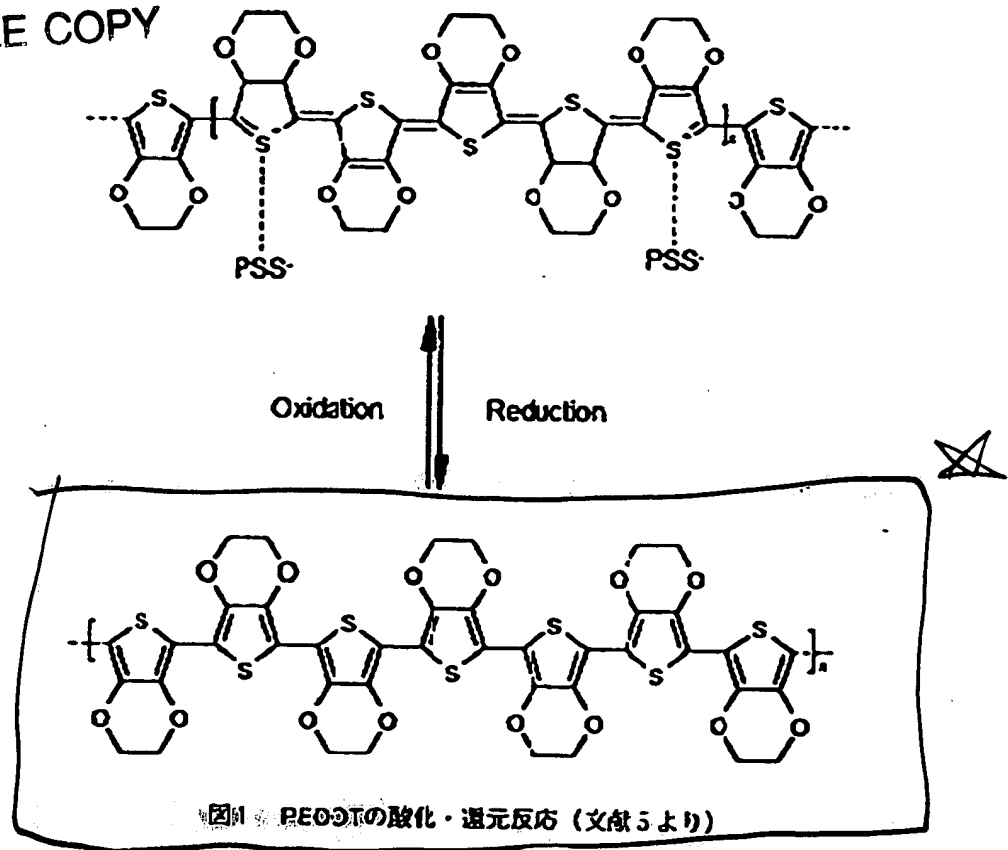
数ある導電性高分子の中で現在、工業的に最も注目されているポリマーで、電気伝導度、空気中での安定性および耐熱性のバランスが最も優れている。PEDOTを開発したドイツのバイエル社およびアグファ社は、PEDOTおよびモノマー以外にも、PETフィルムにPEDOTを塗布した透明でフレキシブルな導電フィルムも上市している。PEDOTに関しては既に総説^{3,4)}が発表されているのでそれらを参照して欲しい。また、これらの製品を販売しているバイエルグループ⁵⁾ (商品名: "Bayiron") やアグファ社⁶⁾ (商品名: "Orgacon") から詳細な技術情報が開示されている。

PEDOTは1980年代後半にドイツのバイエル社によって開発され、高い電気伝導度を示し、透明でかつ空気中での安定性が良好な導電性高分子である。PEDOTは開発当時バイエル社の子会社であったアグファ社の写真用フィルムの帯電防止材料として、開発されたものである。開発に当たって設定された目標は、透明性、安定性および水溶性といった条件を満足する導電性高分子で、開発当初のPEDOTは、水に不溶で加工性に難点があるという点を除いては要求性能を満たすものであった。その後、ポリスチレンスルホン酸 (PSS) という高分子ドーパントを用いることによって、水に分散させてコロイド状にすることにより、加工性も満たす材料となった。

PEDOTは化学重合法および電解重合のいずれの方法でも合成でき、ポリチオフエンと異なり、合成時に α - β カップリング反応が起こらないので、位置規則性が100%のポリマーが得られ、

* Yukio Kobayashi 小林技術士事務所 所長

BEST AVAILABLE COPY



電気伝導度も $\sim 500\text{S/cm}$ と高い値を示す。また、酸化劣化の開始点となる β, β' 位置に水素原子を持たないことから、耐熱性や空気中での安定性がポリピロールなどの他の導電性高分子よりも優れている^{5,7)} (図2)。

このように優れた物性を持つPEDOTは、写真フィルム用の帯電防止材料として実用化されているばかりでなく、現在では電解コンデンサの陰極材料として、幅広く用いられるようになってきた。電解コンデンサの陰極に用いられた有機材料として、当初は電荷移動錯体であるテトラシアノキノジメタン (TCNQ) 塩が、次いで導電性高分子として初めてポリピロールが用いられたが、現在では耐熱性が優れていることから主にPEDOTが使用されている。

なお、導電性高分子の電解コンデンサへの応用に関しては、本書の別の章で取り上げられているので、そちらを参照して頂きたい。

3.2.2 透明導電体としてのPEDOT⁸⁾

PEDOTのバンドギャップは約 1.6eV と、ポリチオフェン (2.2eV) やポリピロール (3.2eV) と比較して狭く、ドーピングにより可視光領域の吸収はほとんどなくなることで、実質的に透明な導電体と言える (図3)。なお、このバンドギャップは、導電性高分子の中ではポリイソチアナフテンの 1.0eV に次ぐ小さな値である。

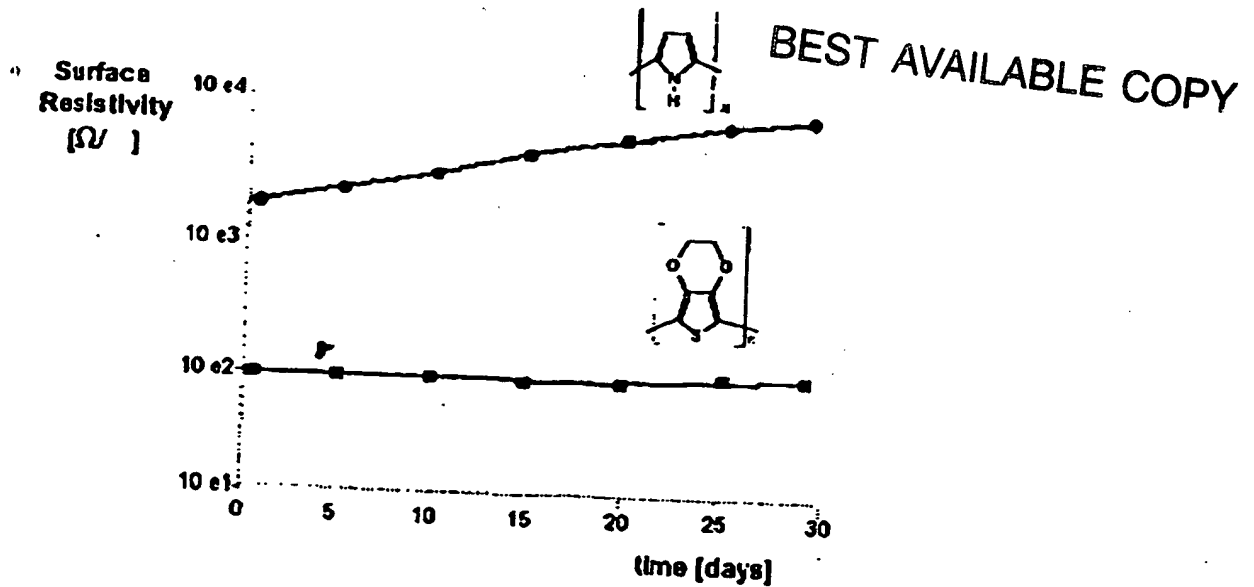


図2 PEDOTとポリピロールの70℃での表面抵抗の経時変化 (文献5より)

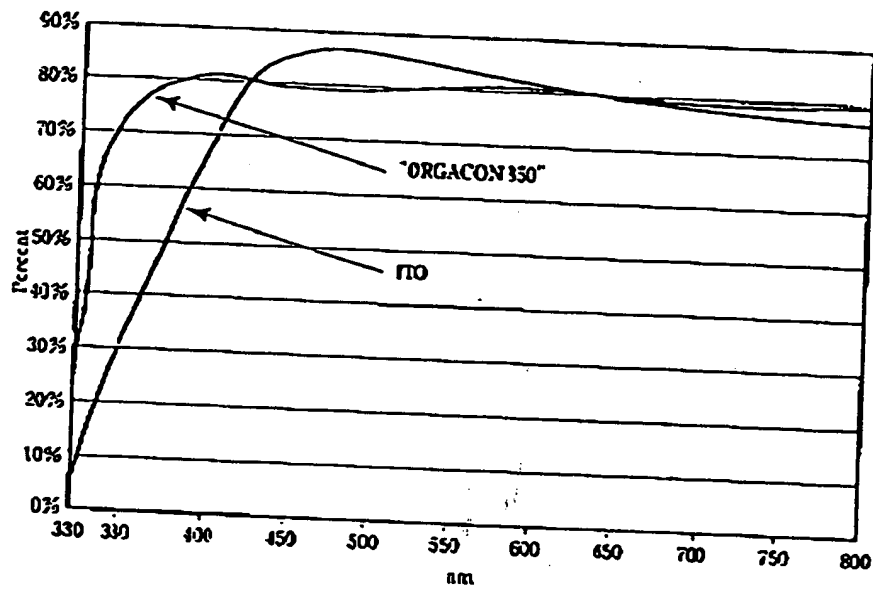


図3 PEDOTとITOの可視光領域の吸収スペクトル (文献5から)

透明導電体の代表としてはITO (インジウム・スズの酸化物) があり, 透明電極などとして工業的に幅広く使用されている。しかし, ITOはセラミックスで柔軟性に欠けるため, フレキシブルな電子デバイスに用いるには不適であった。PEDOTはITOに劣らない導電性と透明性を併せ持つ透明導電体であり, 高分子に特有な成膜性や基材のプラスチックフィルムとの良好な密着性などの特徴を生かして, 大面積でフレキシブルな透明電極, 透明な電磁遮蔽フィルムなどの用途開発が進んでいる。

3.2.3 PEDOTの最近のトピックス

(1) PEDOTの加工性の改良

BEST AVAILABLE COPY

水溶媒で酸化重合して得られるPEDOTは、水に分散したコロイド状態で得られるが、一度乾燥して粉末にすると再分散することができず、他の樹脂とのコンパウンドを製造することが困難であるという加工上の問題点があった。この課題の解決策として、凍結乾燥して得られる多孔質PEDOTを用いる方法などが提案されているが、これらの方法ではコストアップとなり実用的ではない。Wesslingら⁹⁾は重合法の改良によって、特別なバインダーを使用することなく、PEDOTと熱可塑性樹脂とのコンパウンドを製造できる方法を開発している。さらに、この方法を用いれば、PEDOTをキシレンのような非極性溶媒にも分散でき、インク化して印刷法による塗布が可能であるとしている。

(2) PEDOTのアルキル置換体の電気伝導度

PEDOTのアルキル置換体に関しては既に多くの文献があるので、それらを参照して欲しい¹⁰⁻¹¹⁾。ここでは、ポリチオフェンのアルキル置換体とは異なった挙動を示す、PEDOTのアルキル置換体のアルキル基の長さとの電気伝導度の関係について紹介する。融媒に FeCl_3 を使用して合成した位置規則性の良好なアルキル置換ポリチオフェンの場合には、電気伝導度はドデシル>オクチル>ヘキシル>ブチルと、アルキル鎖が長くなると共に増加する¹⁰⁾。一方、PEDOTの場合¹¹⁾、炭素数が1~6のアルキル置換体では、炭素数の増加とともに電気伝導度は減少し、逆に炭素数が10以上のアルキル置換体では、逆に炭素数の増加とともに電気伝導度は上昇する(図4)。炭素数が14のテトラデシル置換体では電気伝導度は 850 S/cm にまで上昇し、化学重合で得られる

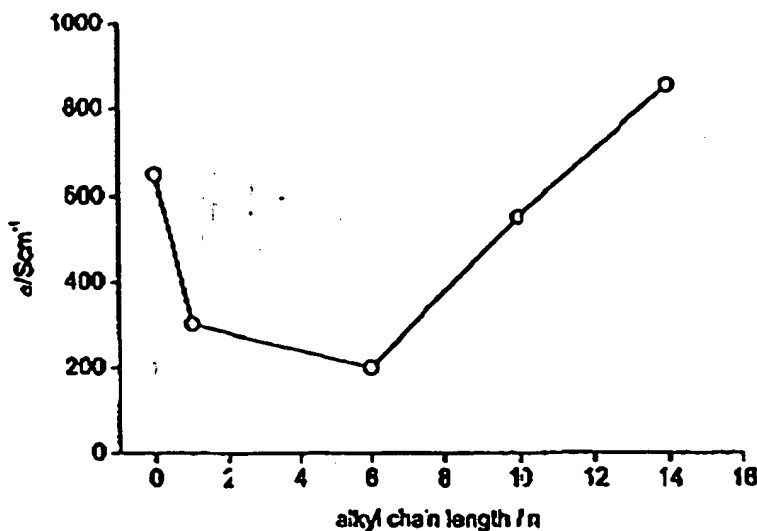


図4 アルキル基の鎖長と電気伝導度 (文献11より)

PEDOTの最高値 ($\sim 550 \text{ S/cm}$) を上回っている。 BEST AVAILABLE COPY

ポリチオフェンとPEDOTのアルキル置換体において、アルキル基の長さで電気伝導度との関係に相違が見られるのは、次のように説明される。

アルキル置換ポリチオフェンの場合、アルキル基の長さが長くなるほどアルキル基鎖間の相互作用が強まって結晶性が向上し、その結果電気伝導度が高くなると考えられる (I章の1の図3を参照のこと)。一方、PEDOTのアルキル置換体では、メチルまたはヘキシル基のように比較的アルキル基の長さが短い場合には、同一分子鎖の隣同士の環の立体障害がアルキル基鎖間の相互作用を上回り、 π 共役系が切断されるためと考えられる。炭素数が10以上とアルキル鎖長が一定の長さ以上になると、アルキル基鎖間の相互作用の方が立体障害を上回り、規則性が増し電気伝導度が向上するという正の効果が生まれる。PEDOTの場合、環の平面構造がポリチオフェンよりも大きいことが、この効果を加速する要因となっていると考えられる。

なお、PEDOTのアルキル置換体は、ドーピング (酸化) 状態ではアルキル基鎖の長さとともに可視光領域での透明性が向上することから、エレクトロクロミック素子などへの応用が期待されている。

3.3 ポリアニリン

アニリンの重合体は、アニリンブラックとして、昔から染料として用いられてきたが、導電性ポリアセチレンの発見後に、改めてその導電性が着目され、MacDiarmidらの先駆的な研究をはじめ多くの研究が活発に行われてきた^{1,2)}。ポリアニリンは4つの酸化・還元状態を持つが、金属的な電気伝導度を示すものはエメラルディン塩 (Emeraldine Salt) である (図5)。開発初期には、4つの酸化・還元状態でそれぞれ色が異なることより、エレクトロクロミック表示素子として検討された。その後、二次電池の電極活物質としての用途が見出され、ブリヂストン社は1989年にポリアニリン二次電池を上りしたが、現在この事業は中止になっている。

現在、ポリアニリンの用途開発はOrmecon社 (Zipperling, Kessler, & Co.の100%子会社) のWesslingらのグループにより精力的に行われており、PEDOTに替わる有機EL用のホール注入材料や金属腐食防止塗料として検討されている。なお、Ormecon社はポリアニリンおよびPEDOTを種々の形態で市販している¹²⁾。

Wesslingら^{9,12)}の開発したポリアニリンは、水分散系で粒径が市販のPEDOTのそれよりも1桁低く、ホール注入層の膜厚をPEDOTを用いた場合より1/3~1/4 (約50nm) にまで薄くすることができると報告している。また、ポリアニリンと各種の熱可塑性樹脂とのコンパウンドの電気伝導度を検討し、ポリアニリンとメチルメタクリレート (PMMA) との40:60 (wt%) のコンパウンドでは、電気伝導度がポリアニリンそのものよりも高くなることを見出している¹⁴⁾